

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19) 【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】

特許公報 (B2)

(11) 【特許番号】

第 2 7 7 5 7 0 5 号

(45) 【発行日】

平成 10 年 (1998) 7 月 16 日

(43) 【公開日】

平成 3 年 (1991) 1 月 7 日

## Filing

(24) 【登録日】

平成 10 年 (1998) 5 月 1 日

(21) 【出願番号】

特願平 1 - 1 3 4 7 8 6

(22) 【出願日】

平成 1 年 (1989) 5 月 30 日

【審査請求日】

平成 8 年 (1996) 5 月 10 日

## Public Availability

(45) 【発行日】

平成 10 年 (1998) 7 月 16 日

(43) 【公開日】

平成 3 年 (1991) 1 月 7 日

## Technical

(54) 【発明の名称】

シンジオタクチックポリプロピレンの製造方法

(51) 【国際特許分類第6版】

C08F 4/658

10/06

【FI】

C08F 4/658

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

second 775705 number

(45) [Issue Date]

1998 (1998) July 16 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 (1991) January 7 days

(24) [Registration Date]

1998 (1998) May 1 day

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 1 - 134786

(22) [Application Date]

1989 (1989) May 30 days

{Request for Examination day}

1996 (1996) May 10 days

(45) [Issue Date]

1998 (1998) July 16 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1991 (1991) January 7 days

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF SYNDIOTACTIC  
POLYPROPYLENE

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08F 4/658

10/06

[FI]

C08F 4/658

10/06

【請求項の数】

1

【全頁数】

4

(56) 【参考文献】

【文献】

特開平 2 - 1 7 3 1 0 4 ( J P , A )

【文献】

特開平 2 - 4 1 3 0 3 ( J P , A )

(58) 【調査した分野】

( I n t . C l . 6 , D B 名 ) C08F 4/60 - 4/70

(65) 【公開番号】

特開平 3 - 7 0 9

**Parties****Assignees**

(73) 【特許権者】

【識別番号】

9 9 9 9 9 9 9 9

【氏名又は名称】

三井化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 5 号

**Inventors**

(72) 【発明者】

【氏名】

浅沼 正

【住所又は居所】

大阪府高石市取石 3 丁目 4 - 1 - 1 3 3

(72) 【発明者】

【氏名】

潮村 哲之助

【住所又は居所】

東京都渋谷区代々木 4 丁目 2 2 - 1 - 3 0 4

10/06

[Number of Claims]

1

[Number of Pages in Document]

4

(56) [Cited Reference(s)]

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 17 31 04 (JP,A )

[Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 41303 (JP,A )

(58) [Field of Search]

(International Class 6,DB name) C08F 4/60 - 4/70

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 709

(73) [Patent Rights Holder]

[Identification Number]

999999999

[Name]

MITSUI CHEMICALS INC. (DB 69-056-7037 )

[Address]

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

(72) [Inventor]

[Name]

Asanuma righteousness

[Address]

Osaka Prefecture Takaishi City Toriishi 3-Chome 4- 1—133

(72) [Inventor]

[Name]

Tide village Tetsunosuke

[Address]

Tokyo Prefecture Shibuya-ku Yoyogi 4 -Chome 2 2- 1—304

(72)【発明者】

【氏名】

内田 治

【住所又は居所】

大阪府高石市綾園 7 丁目 4 — 3 3

(72)【発明者】

【氏名】

内川 進隆

【住所又は居所】

大阪府高石市東羽衣 6 丁目 2 1 — 4

【審査官】

小林 均

## Claims

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

イソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリドおよびイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドから選ばれた遷移金属触媒成分とアルミノキサンからなる触媒を用いてプロピレンを重合する方法において、遷移金属触媒成分およびまたはアルミノキサンを塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムおよび塩化アルミニウムから選ばれた塩化物および該塩化物の塩素をフッ素、臭素または沃素とした塩から選ばれた不活性担体に担持して用いることを特徴とするシンジオタクチックポリプロピレンの製造方法。

## Specification

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はシンジオタクチックポリプロピレンの製造方法に関する。

詳しくは、触媒当たり高収率で高嵩比重のシンジオタクチックなポリプロピレンを製造する方法に関する。

【従来技術】

シンジオタクチックポリプロピレンについては古くよりその存在は知られていたが、従来のバナジウム化合物とエーテルおよび有機ア

(72) [Inventor]

[Name]

Uchida Osamu

[Address]

Osaka Prefecture Takaishi City twill garden 7 Chome 4- 33

(72) [Inventor]

[Name]

Uchikawa Shin Takashi

[Address]

Osaka Prefecture Takaishi City east Hagoromo 6-Chome 2 1- 4

[Examiner]

Kobayashi equal

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

Regarding to method which polymerizes propylene making use of the catalyst which consists of transition metal catalyst component and aluminosilane which are chosen from isopropyl (cyclopentadienyl -1- fluorenyl ) hafnium dichloride and isopropyl (cyclopentadienyl -1- fluorenyl ) zirconium dichloride, transition metal catalyst component and/or aluminosilane bearing chlorine of chloride and said chloride which are chosen from sodium chloride, potassium chloride, magnesium chloride, calcium chloride and aluminum chloride in inactive carrier which is chosen from salt which is made fluorine, bromine or iodine manufacturing method. of syndiotactic polypropylene which it uses and makes feature

[Description of the Invention]

{Industrial Area of Application }

this invention regards manufacturing method of syndio タクチック polypropylene.

Details regard method which produces syndiotactic polypropylene of high bulk specific gravity with per catalyst high yield.

[Prior Art]

Concerning syndiotactic polypropylene from existence was known old, but low temperature syndiotacticity is bad with catalyst which consists of conventional vanadium compound

ルミニウムからなる触媒で低温重合する方法はシンジオタクティシティーが悪く、シンジオタクチックなポリプロピレンの特徴を表しているとは言い難かった。

これに対して、J.A.EWENらにより非対称な配位子を有する遷移金属触媒とアルミノキサンからなる触媒によってシンジオタクチックペンタッド分率が0.8が越えるようなタクティシティーの良好なポリプロピレンを得られることが初めて発見された(J.Am.Chem.Soc., 1988, 110, 6255-6256)。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

上記J.A.EWENらによる方法は遷移金属当たりの活性が良好であり、しかも得られるポリマーのタクティシティーが高く優れた方法であるが、得られる重合体の粒度が小さくしかも嵩比重が小さくて、重合スラリーの性状が不良で重合熱が除去できないなど生産性が悪くしかも得られる重合体パウダーの取扱が困難であると言う問題があった。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記問題を解決して高活性にシンジオタクティシティーの高いポリプロピレンを生産性良く製造する方法について鋭意検討し本発明を完成した。

即ち、本発明はイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリドおよびイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドから選ばれた遷移金属触媒成分とアルミノキサンからなる触媒を用いてプロピレンを重合する方法において、遷移金属触媒成分およびまたはアルミノキサンを塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムおよび塩化アルミニウムから選ばれた塩化物および該塩化物の塩素をフッ素、臭素または沃素とした塩から選ばれた不活性担体に担持して用いることを特徴とするシンジオタクチックポリプロピレンの製造方法である。

本発明において遷移金属触媒成分は上記文献に記載されたイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、あるいはイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドであり、またアルミノキサンとしては、一般式、

and the ether and organoaluminum, displays feature of syndiotactic polypropylene with was difficult to call method which is polymerized.

syndiotactic pentad content, satisfactory polypropylene of kind of tacticity which 0.8 exceeds is acquired was for first time discovered with the catalyst which consists of transition metal catalyst and aluminosilane which possess the asymmetric ligand vis-a-vis this, with J.A.EWEN and others (Journal of the American Chemical Society (0002 - 7863, JACSAT ), 1988, 110, 6255 - 6256).

#### {Problems That Invention Seeks to Solve }

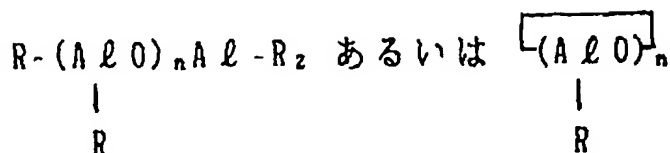
method activity of per transition metal being satisfactory with the above-mentioned J.A.EWEN and others, furthermore it is a method where the tacticity of polymer which is acquired is superior highly, but granularity of polymer which is acquired to be small furthermore bulk specific gravity being small, properties of polymerization slurry being deficiency, it cannot remove heat of polymerization there was a problem that such as, handling of polymer powder where productivity is acquired furthermore badly is difficult.

#### {means in order to solve problem }

these inventors solving above-mentioned problem, diligent investigation did concerning method which productivity well it produces polypropylene where syndiotacticity is high in high activity and completed this invention.

Namely, as for this invention regarding to method which polymerizes the propylene making use of catalyst which consists of transition metal catalyst component and the aluminosilane which are chosen from isopropyl (cyclopentadienyl -1- fluorenyl ) hafnium dichloride and isopropyl (cyclopentadienyl -1- fluorenyl ) zirconium dichloride, transition metal catalyst component and/or aluminosilane bearing chlorine of chloride and said chloride which are chosen from sodium chloride, potassium chloride, magnesium chloride, calcium chloride and aluminum chloride in inactive carrier which is chosen from salt which is made fluorine, bromine or iodine it is a manufacturing method of the syndio tactic polypropylene which it uses and makes feature.

Regarding to this invention, as for transition metal catalyst component with isopropyl (cyclopentadienyl -1- fluorenyl ) hafnium dichloride, or isopropyl (cyclopentadienyl -1- fluorenyl ) zirconium dichloride which is stated in above-mentioned literature, in addition as aluminosilane, General Formula,



(式中Rは炭素数1~3の炭化水素残基。)で表される化合物が例示でき特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが5以上好ましくは10以上のものが利用される。

上記遷移金属触媒成分に対するアルミノキサンの使用割合としては10~1000000モル倍、通常50~5000モル倍である。

また重合条件については特に制限はなく不活性媒体を用いる溶媒重合法、或いは実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。

重合温度としては-100~200 deg C、重合圧力としては常圧~100kg/cm<sup>2</sup>-Gで行うのが一般的である。

好ましくは-100~100 deg C、常圧~50kg/cm<sup>2</sup>である。

本発明において、重要なのは遷移金属触媒成分及びまたはアルミノキサンを不活性な担体に担持して用いることにある。

ここで担体としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムおよび塩化アルミニウムから選ばれた塩化物および該塩化物の塩素をフッ素、臭素または沃素とした塩から選ばれる。

ここで好ましくは無水物が使用される。

担持の方法については特に制限はなく、遷移金属触媒成分及びまたはアルミノキサンの溶液に上記担体を分散し、温度を降下させて析出させるかまたは貧溶媒を追加して析出させる方法、あるいは溶媒を蒸発除去する方法。

さらには適当な官能基で遷移金属触媒成分及びまたはアルミノキサンを担体上に固定する方法などが挙げられる。

重合あるいは、担持に際し利用する溶剤としては例えば、プロパン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素化合物の他にベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物も利用で

It can illustrate compound which is displayed with (As for R in Formula hydrocarbon residue. of carbon number 1~3 ) and the n those of 5 or greater preferably 10 or more is utilized with methyl aluminosane where especially R is methyl group.

They are 10 - 1000000 molar multiple、 usually 50 - 5000 molar multiple as portion used of aluminosane for above-mentioned transition metal catalyst component.

In addition concerning polymerization condition there is not especially restriction and solvent polymerization method、 which uses inert medium or it can utilize also bulk polymerization method、 vapor phase polymerization method where inert medium does not exist substantially.

As polymerization temperature it is general to do with ambient pressure~100 kg/cm<sup>2</sup>-G、 - as 100 - 200 deg C、 polymerization pressure.

It is a preferably -100~100 deg C、 ambient pressure~50 kg/cm<sup>2</sup>.

Regarding to this invention, as for being important bearing transition metal catalyst component and/or aluminosane in inactive carrier, there are times when it uses.

Here chlorine of chloride and said chloride which are chosen from the sodium chloride、 potassium chloride、 magnesium chloride、 calcium chloride and aluminum chloride as support, is chosen from salt which is made fluorine、 bromine or iodine.

preferably anhydride is used here.

Concerning method of bearing method where there is notespecially restriction, disperses above-mentioned support to the solution of transition metal catalyst component and/or aluminosane, falls temperature and precipitates, or adds the poor solvent and precipitates. Or method. which solvent evaporation removal is done

Furthermore you can list method etc which with suitable functional group locks the transition metal catalyst component and/or aluminosane on support.

It can utilize also benzene、 toluene、 xylene or other aromatic hydrocarbon chemical compound to other than the for example propane、 pentane、 hexane、 heptane、 octane、 nonane、 decane、 cyclopentane、 cyclohexane or other saturated hydrocarbon compound as solvent which is

きる。

#### 〔実施例〕

以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

#### 実施例1

300 deg Cで4時間焼成したシリカゲル(富士デビソン(株)製#951)2gを20mlのトルエンに分散したスラリーに、常法にしたがって合成したイソプロピルシクロペンタジエニル-1-フルオレンをリチウム化し、四塩化ジルコニウムと反応することで得たイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド10mgを20mlのトルエンに溶解したものを加え攪拌しながら-70 deg Cに冷却し1時間さらに攪拌した後、静置して上澄みを除去し、さらに100mlのトルエンを加え10min攪拌し、静置して上澄みを除去し、10mlのトルエンを追加して遷移金属触媒成分スラリーとした。

分析したところ遷移金属触媒成分として1.5 mg/g-シリカゲル含有していた。

#### 容積2.script-

1.のオートクレーブにトルエン0.5.script-1.装入し、上記方法で合成したスラリーをプロピレン雰囲気で装入し、さらにプロピレンを加えて2kg/cm<sup>2</sup>-Gとした、次いで東洋アクゾ(株)製の重合度約15のメチルアルミノキサン0.67gをトルエン10mlに溶解したものを加え25 deg Cで2kg/cm<sup>2</sup>-Gに保ちながら2時間重合した。

重合後スラリーを取り出し濾過乾燥してシンジオタクチックポリプロピレンを78g得た。

一方濾液から、トルエンに可溶性成分(赤外吸収スペクトルによればアタクチックポリプロピレンである。)を6.5g得た。

パウダーの135 deg Cのテトラリン溶液で測定した極限粘度数(以下、 $\eta$ と略記する)は1.18、シンジオタクチックペンタッド分率は0.948であった。

#### 比較例1

遷移金属触媒成分を担持することなくそのまま3mg用いた他は実施例1と同様に重合した。

約1時間10分後にプロピレンを全く追加する必要がなくなり、温度が上昇きみとなったが

utilized in case of polymerization or bearing.

#### {Working Example }

Working Example is shown below and furthermore this invention is explained.

#### Working Example 1

4 hours silica gel which is calcined (Fuji Davison Ltd. make # 951) in slurry which disperses 2 g to toluene of 20 ml, following to conventional method with 300 deg C, to lithium it converts isopropyl cyclopentadienyl -1- fluorene which it synthesizes, While agitating including those which melt isopropyl (cyclopenta diethyl -1- fluorenyl ) zirconium dichloride 10 mg which is acquired by fact that it reacts with zirconium tetrafluoride in toluene of 20 ml - it cools in 70 deg C and 1 hour furthermore after agitating, standing it does and removes supernatant, 10 min it agitates furthermore including toluene of 100 ml, standing does and removes supernatant, Adding toluene of 10 ml, it made transition metal catalyst component slurry.

1.5 mg/g-silica gel-containing it had done when you analyzed as transition metal catalyst component.

While with 25 deg C maintaining at 2 kg/cm<sup>2</sup>-G, including those where the toluene 0.5.script-1. it loaded in autoclave of volume 2.script-1., it loaded slurry which is synthesized with above-mentioned method with propylene atmosphere, it made 2 kg/cm<sup>2</sup>-G furthermore including propylene, next melt methyl aluminoxane 0.67g of degree of polymerization approximately 15 of Toyo Akzo Ltd. make in toluene 10 ml 2 hours you polymerized.

After polymerizing it removed slurry and it filtered dried and 78 g acquired syndiotactic polypropylene.

From filtrate, soluble component (According to infrared absorption spectrum it is a atactic polypropylene. ) 6.5 g was acquired on one hand in the toluene.

As for limiting viscosity (Below, the; et you briefly describe. ) which was measured with tetralin solution of 135 deg C of powder 1.18, as for syndiotactic pentad content 0.948 was.

#### Comparative Example 1

You polymerized besides 3 mg it uses that way without bearing the transition metal catalyst component in same way as Working Example 1.

Approximately, necessity to add propylene completely 1 hour 10 min later was gone, temperature became rise tendency, but

、冷却水の温度を下げて対応した。

重合後、得られたスラリーを取り出そうとしたがそのままでは取り出せず 1. script-  
1. のトルエンを追加して希釈して取り出した。  
。

トルエンに不溶な部分として 52g、可溶な部分が 27g であった。

パウダーの  $\eta$  は 1.21、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.928 であった。

#### 実施例 2

担体として無水の塩化マグネシウム(振動ミルで 48 時間粉碎した。)を用いた他は実施例 1 と同様にした。

遷移金属触媒成分として 2.1mg/g-塩化マグネシウム担持されていた。

同様に重合したところ、パウダーを 68g、トルエン可溶分を 2.8g を得た。

パウダーの  $\eta$  は 1.23、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.943 であった。

#### 実施例 3

実施例 1 で、遷移金属触媒成分を担持して、洗浄した後さらにメチルアルミノキサン 0.67 g 加え -70 deg C で静置して上澄みを除去した後、トルエンに変えヘキサンを重合溶剤として、さらにメチルアルミノキサンを追加するとなく重合した。

パウダー 42g、ヘキサン可溶分 4.8g を得た。

パウダーの  $\eta$  は 1.16、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.943 であった。

#### 比較例 2

重合溶剤としてヘキサンを用いた他は比較例 1 と同様にした。

途中で温度が制御しにくいということはなかったが、ヘキサンに不溶な部分として 23g、可溶な部分が 16g しか得られなかった。

パウダーの  $\eta$  は 1.13、シンジオタクチックペンタッド分率は 0.918 であった。

#### 〔発明の効果〕

本発明の方法を実施することにより触媒当たり高活性でシンジオタクチックポリプロピレンを得ることができ工業的に極めて価値がある。

lowering temperature of cooling water, it corresponded.

After polymerizing, it tried to remove slurry which is acquired but without being able to remove that way and adding toluene of 1. script-1. and diluting it removed.

52 g、soluble portion were 27 g in toluene as insoluble portion.

As for the;et of powder 1.21, as for syndiotactic pentad content 0.928 was.

#### Working Example 2

It made besides magnesium chloride (48 -hour it pulverized with vibrating mill. ) of anhydride is used as support similar to Working Example 1.

2.1 mg/g-magnesium chloride it was borne as transition metal catalyst component.

When you polymerized in same way, powder 68 g、toluene-soluble fraction 2.8 g were acquired.

As for the;et of powder 1.23, as for syndiotactic pentad content 0.943 was.

#### Working Example 3

With Working Example 1, bearing transition metal catalyst component, after washing, furthermore the methyl aluminoxane 0.67g it adds and - standing it does with 70 deg C and after removing supernatant, it changes into toluene and furthermore it adds methyl aluminoxane with hexane as polymerization solvent, not to be, you polymerized.

powder 42g、hexane soluble fraction 4.8g was acquired.

As for the;et of powder 1.16, as for syndiotactic pentad content 0.943 was.

#### Comparative Example 2

It made besides hexane is used as polymerization solvent similar to Comparative Example 1.

There was not a thing which temperature is difficult to control midway, but only 16 g it could acquire 23 g、soluble portion in hexane as insoluble portion.

As for the;et of powder 1.13, as for syndiotactic pentad content 0.918 was.

#### {Effect of Invention }

It can acquire syndiotactic polypropylene with per catalyst high activity by executing method of the this invention and there is a quite value in industrially.

## 【図面の簡単な説明】

第1図は、本発明の方法を理解するのを助けるためのフロー図である。

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

Figure 1 is flow diagram in order to help fact that you understand method of this invention.

## Drawings

## 【第1図】

{Figure 1 }

